

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-312820

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 09-121375

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 13.05.1997

(72)Inventor : HORIUCHI HIROSHI

(54) MONITORING METHOD AND MONITORING SYSTEM OF FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To accurately predict a dissipating quantity of an electrolyte by calculating a dissipating rate of the electrolyte from a stack by using a prederived coefficient value, an operation control condition and a measured value measured in an apparatus outside of a fuel cell stack, and estimatively calculating an electrolyte residual quantity in the stack.

SOLUTION: A dissipating quantity of an electrolyte is automatically calculated by the almost following procedure: An initial filling quantity of the electrolyte, an initial value such as a critical value of the dissipating quantity, an electric current density dependent coefficient and a cooling water temperature dependent coefficient are inputted and set. After operation is started, electric current density, a cooling water temperature and a gas utilization factor are measured. The air current concentration is calculated by a prescribed expression. An air quantity is calculated from the gas utilization factor and the electric current density. A dissipating rate of the electrolyte is calculated by a prescribed expressed. An average dissipating rate of respective block times (are normally set to about 10 hours) is calculated. A dissipating quantity in its block is found by (an average dissipating rate) \times (block time). The dissipating quantity is accumulated. When the cumulative dissipating quantity exceeds a critical quantity imparted by the initial value, a warning can also be raised.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 312820

(43) 公開日 平成 10 年 (1998) 11 月 24 日

(51) Int. Cl. ⁶

H01M 8/04

識別記号

庁内整理番号

F I

H01M 8/04

技術表示箇所

H

M

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 121375

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 5 月 13 日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号

(72) 発明者 堀内 弘志

東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号 三

菱電機株式会社内

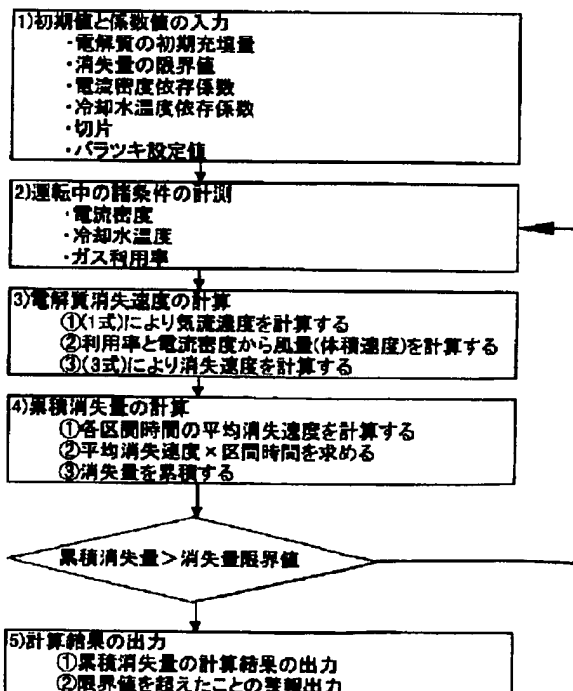
(74) 代理人 弁理士 宮田 金雄 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 燃料電池の監視方法および監視システム

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池発電装置において、電池スタック内の電解質残量を容易に監視できるようにする。

【解決手段】 あらかじめ実験で導出した係数値と、ガス利用率と、発電端の直流電流値と、電池冷却水の温度とから電池スタック内の電解質残量を推定計算するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料ガスと空気を供給し、電池スタックにおける電気化学反応によって外部に連続的に電力を取り出す燃料電池発電装置において、予め導出された係数値、運転制御条件、および電池スタック外の機器において計測した計測値を用いて電池スタックからの電解質の消失速度を計算し、電池スタック内の電解質残量を推定計算することを特徴とする燃料電池の監視方法。

【請求項 2】 請求項 1 項において、運転制御条件が燃料ガスと酸化剤ガスのガス利用率であり、計測値が発電端の直流電流値と電池冷却水の温度であることを特徴とする燃料電池の監視方法。

【請求項 3】 燃料ガスと空気を供給し、電池スタックにおける電気化学反応によって外部に連続的に電力を取り出す燃料電池発電装置において、電池スタックからの電解質の消失速度を計算し、電池スタック内の電解質残量を推定計算することにより、その結果を自動出力または警報出力する手段を設けたことを特徴とする燃料電池監視システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は燃料電池の長期安定な運転を実現するための電池スタック内の電解質残量を推定する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は通常マトリクスと呼ばれる電解質保持体を挟んで、酸化反応を行わせる酸化剤極と還元反応を行わせる還元剤極、そして各々の電極の裏面より酸化剤ガスと還元剤ガスを供給させるガス流路構造体を 1 対としてセルと呼ばれる単位を構成している。リン酸形燃料電池や溶融炭酸塩形燃料電池では、この電解質のセル内からの消失による寿命特性の低下対策が課題であり、その対策のためにこれまで、電解質消失の検出や電解質の補給方法などが提案されてきた。例えば実開平 1-77266 号公報に示された方法では、排ガス配管中に電解質リン酸消失量検出部を設けて、電解質としてのリン酸の累積消失量を演算する方策が提案されている。しかし、事実上、このような方法で電解質の検出を連続的に行うことは検出部の感度等に問題があり困難である。そのため、特開平 3-88274 号公報に示されたようなガスクロスの検知や、特開平 5-251098 号公報に示されたようなセル温度上昇の検知などが提案されているが、これらは既に電解質リン酸不足によって生じるセルの損傷の症状を確認した後でないと「電解質の残量状況を検知できない」という問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来の燃料電池における電解質の残量状況の検知は上記のように行われているため、電解質の消失量を常時監視することは困難であり、電解質の不足によるセルの損傷に至る前に電解質の

補給などの対策を行うことができないという問題があった。この発明は上記のような問題を解決するためになされたものであり、予め電解質の消失量を精度良く予測することができる燃料電池の監視方法および監視システムを得ることを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 記載の発明に係る燃料電池の監視方法は、予め導出された係数値、運転制御条件、および電池スタック外の機器において計測した計測値を用いて電池スタックからの電解質の消失速度を計算し、電池スタック内の電解質残量を推定計算することを特徴とするものである。

【0005】 請求項 2 記載の発明に係る燃料電池の監視方法は、請求項 1 項において、運転制御条件が燃料ガスと酸化剤ガスのガス利用率であり、計測値が発電端の直流電流値と電池冷却水の温度であることを特徴とするものである。

【0006】 請求項 3 記載の発明に係る燃料電池の監視システムは、電池スタックからの電解質の消失速度を計算し、電池スタック内の電解質残量を推定計算することにより、その結果を自動出力または警報出力する手段を設けたものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、この発明の実施の一形態を説明する。

実施の形態 1. 電解質の補給については、基本的には「その補給時期までに消失した量を補充する」ことが望ましい。しかし、セル内からの電解質の消失速度は、運転条件によって左右され、ある運転時期のセル内の電解質の保有量を正確に把握することは困難であった。そのため、任意の運転時期のセル内の電解質残量の推定が出来ることが望まれた。ここで、任意の運転時期の電解質残量は、基本的にある運転時間における運転条件が何時間続き、その期間の消失量がどれだけかを計算し、それを全運転期間分累積することで累積値を計算し、初期値からの差を求めることで計算することができるわけである。ここで重要なのは電解質消失速度がどれほどかを推定計算する手法である。我々は、それを要素試験的に下記の手順によって求めている。以下にリン酸形燃料電池において求めた具体例を示す。ここでは実際のスタックにおけるリン酸の消失挙動の実測を行っている。

【0008】 まず、ショートスタックを用いて各種の条件変化におけるリン酸の気流濃度の分析を行った。リン酸の捕集は、図 1 に示すような液体式捕集方法を用い、冷却した純水中に排ガスの一部を吸引・バブリングして、気流中のリン酸ミスト成分を含めた捕集を行った。この吸収水中のリン酸濃度を分光分析や ICP などによって分析し、サンプリングした全ガス量で割った気流濃度 $[\text{mg}/\text{Nm}^3]$ を計算している。ショートスタックによる評価試験は、表 1 に示す各種の条件で実施している。

【 0 0 0 9 】

【 表 1 】

表1.評価試験条件

評価項目	想定される影響
1)負荷(直流電流)依存性	セル面内反応分布,発熱量,風量
2)利用率依存性	セル面内反応分布,風量
3)冷却水温依存性	蒸発温度・凝縮温度
4)S/O依存性	リン酸蒸発挙動(平衡定数変化)
5)運転時間依存性	リン酸蒸発挙動(リン酸フィルレベル)

【 0 0 1 0 】 このパラメータの設定においては、下記の点に留意している。

- ・ その定量値が電池スタック外で容易に計測できる。
- ・ 運転中に直接制御しうる制御パラメータである。
- ・ 特殊なセンサや機器を用意しなくとも精度良く計測が出来る。

これは実際のプラントで運用を行うためには、上記の条件が満たされるべきであると考えたからである。例えば電池スタック内での計測が必要なパラメータの場合には、万が一計測機器が故障した場合に修理や交換が極めて難しいという問題がある。また直接制御しうるパラメータでないと、電解質の消失を抑制するための制御が困難になるという問題が生じる。しかも、特殊なセンサなどを

$$\begin{aligned} \log P_{PA} &= a + b / Tcd \\ Tcd &= b / (\log P_{PA} - a) \\ Tcd &= C_0 + C_1 \times F_1 + C_2 \times F_2 + \dots + C_n \times F_n \end{aligned}$$

P_{PA} : リン酸飽和濃度[mg/Nm³] (=リン酸気流濃度実測値)
 a, b : 定数(文献値からの一次回帰係数値を代入)
 Tcd : リン酸凝縮温度[K]
 F_n : 各変数パラメータの値(負荷,利用率,冷却水温など)
 C_n : 各パラメータの回帰係数

スの面で、全てのプラントに標準的に備えることが出来なくなる。こうした点で、表1に示すパラメータは上記の条件を満たしたものである。

【 0 0 1 1 】 各々の条件下で、燃料出口と空気出口排ガスを個別に採取・分析した。試験は直交表を用いた条件設定の元に行い、試験結果については分散分析によって各パラメータ毎の影響度(回帰係数)を求めている。すなわち、Clausius-Clapeyronの式を念頭にして(1式)を立て、気流中のリン酸濃度実測値より(1■式)によって飽和凝縮温度を求めた。一方、(2式)での分散分析によって、飽和凝縮温度に対する各々のパラメータ毎の回帰係数を求めた。

【 0 0 1 2 】

【 数 1 】

$$\begin{aligned} (1式) \\ (1'式) \\ (2式) \end{aligned}$$

※ 文献: E. H. Brown and G. D. Whitt, *Industrial and Engineering Chemistry*, **44**, 615(1952)

【 0 0 1 3 】 次にこの試験結果について説明する。ショートスタックを用いた評価試験の結果を図2に示す。図ではセル面内で実測した凝縮部温度と、排ガス中のリン酸気流濃度の実測値を示し、凝縮部温度実測値から(1式)によって計算した値を「計算値」として併記している。図2に示すように、凝縮部温度から計算された気流濃度計算値と、実測の排ガス中気流濃度とは良い一致を示しており、セル外へのリン酸の持ち去られ量に影響するリン酸気流濃度が、凝縮部温度の飽和値として規定されていることが確認された。この凝縮部温度が負荷や冷却水温などの各パラメータによって定義(制御)されると仮定し、各条件下のパラメータ値を(2式)に示す定義式による分散分析を行った。基本的に、全てのパラメータを使った計算式を立てることで、計算精度は向上する。しかし、そのためには多くの監視点を置く必要がある。できるだけ計算に必要なパラメータは少ないことが望ましい。

【 0 0 1 4 】 分散分析の結果、各条件の内で負荷(直流電流)と冷却水温の寄与率が高いことが確認された。このことにより、負荷と冷却水温以外のパラメータはプー

リングして、この2つのパラメータのみについての分散分析を行い、その回帰係数を求めた。その結果を図3に示す。図3では、実測した凝縮部温度 Tcd と、分散分析で得られた回帰係数を用いて(2式)で計算した Tcd との対応を示すものである。図3に示すように、実測温度と計算値は良い一致を示しており、負荷と冷却水温から凝縮部温度を推定することが出来ることが確認された。すなわち、負荷と冷却水温を制御することで、リン酸気流濃度=リン酸消失量をほぼ制御できることが判った。こうしたことから請求項2に示すように、負荷(直流電流)と冷却水温の値を使ってリン酸気流濃度が求められることが確認された。

【 0 0 1 5 】 次にリン酸消失の経時変化についての分析結果を図4に示す。図4はショートスタックにおいて、定期的に電池排ガス中のリン酸気流濃度を分析し、その累積値を求めていったものである。図に示すように直線性が得られており、リン酸消失挙動には経時変化のないことが確認された。以上の結果より、下記の結論が得られた。

① セル外へのリン酸消失は、セル内の凝縮部温度に依

存する。

② 凝縮部温度は、負荷（直流電流）と冷却水温によって制御される。

③ リン酸消失挙動には経時変化は見られない。

【0016】上記の結果より、リン酸消失速度は負荷と

$$\begin{aligned} \text{リン酸消失速度} &= \text{排ガス中リン酸気流濃度} \times \text{排ガス風量(体積速度)} & (3\text{式}) \\ \text{リン酸残存量} &= \text{リン酸初期充填量} - \text{リン酸消失速度} \times \text{運転時間} & (4\text{式}) \\ &= \text{リン酸初期充填量} - \sum (\text{リン酸消失速度}_j \times \text{区間運転時間}_j) & (4'\text{式}) \end{aligned}$$

【0018】排ガス風量は、ガス利用率と直流電流の値から容易に計算できる。その風量と気流濃度の計算値を乗じることで、リン酸消失速度を計算することができ

る。リン酸残存量はセルリザーバー内のリン酸残存量で管理することになる。また、運転途中で各条件を変更した場合は、その変更期間の区間消失速度と区間時間の積の累積として、(4■式)を用いて計算することになる。

【0019】リン酸気流濃度については、凝縮部温度に対する負荷依存性や冷却水温依存性がセル構成などの各種の設計値によって異なるため、各々の設計スタック毎の実測・整理を行った。その結果を図5に示す。図中の実線が中央値を示し、破線はバラツキの標準偏差(=σ)分を示すものである。この結果より、ほぼ±σ分のバラツキ範囲内で各スタック毎の凝縮部温度を計算推定できることが確認できた。

【0020】次にセル内リン酸残量の実測値との対応を評価した。図6にスタックでの分析例を示す。この例では10,000h超の運転を行った後に、秤量によって各セルリザーバー内のリン酸残存率を求めている。図6ではこの運転期間の全運転条件履歴に対応した、リン酸消失計算カーブとの対応を示している。図中の「上限/下限値」は図5で説明した±σ分のバラツキを考慮したものである。初期値を100%にしてい

ないのは、種々の誤差をこの切片に盛り込んでいるためである。秤量によって求めた残存率は、中央値を中心にした上限/下限の間のバラツキを示しており、ほぼ計算予測カーブと一致した結果が得られていることが判った。

【0021】なお、この回帰係数値はある設計のセルに固有の値を示すことになるため、同一の設計のセルにつ

$$\begin{aligned} \text{気流濃度} &= \text{EXP}(-15320 + 24.70 / (\text{リン酸凝縮温度} + 273.15)) & (5\text{式}) \\ \text{空気側リン酸凝縮温度} &= 22.4097 + 0.0813 \times \text{電流密度} + 0.7661 \times \text{入口水温} & (6\text{式}) \\ \text{燃料側リン酸凝縮温度} &= 123.629 + 0.0352 \times \text{電流密度} + 0.3000 \times \text{出口水温} & (7\text{式}) \end{aligned}$$

【0025】2) 運転中の諸条件の計測

ここで、ある区間運転時間において、電流密度、冷却水温度が下記の値であった場合、各々のガス中のリン酸気流濃度は次のように計算される。

電流密度 = 300 [mA/cm²]

入口水温 = 165 [°C]

出口水温 = 170 [°C]

空気側リン酸凝縮温度 = 173.2 [°C]

燃料側リン酸凝縮温度 = 185.2 [°C]

冷却水温度から計算できることが判った。また、上述したように、基本的にリン酸消失速度は(3式)で計算され、セル内のリン酸残存量は(4式)で計算できる。

【0017】

【数2】

いては同じ回帰係数値を適用することができる。そのため、ショートスタックなどで実測導出した係数を使えば、容易に各プラントの電解質消失速度と寿命予測の計算が出来るようになる。以上のように、第一の発明で提示した手法を使うことで、容易に電解質の残量を推定計算することが出来るようになり、補給すべき電解質の量の適正値を求めることが出来るようになる。

【0022】実施の形態2. 次に第2の発明の実施の形態について説明する。本発明では図7に示すようなシーケンスを使った、燃料電池監視システムを構築している。出荷前に初期値と係数値を予め設定しておく。プラント運転を開始した後は、常時の計測を行い、区間時間(通常は10時間程度としている)毎に集計して、リン酸の累積消失量を計算することになる。ここで計算の一例を下記に示す。

【0023】1) 初期値と係数値の入力

リン酸気流濃度の計算に使用する1式と2式の係数と式は5、6、7式のようになる。ここで電流密度は発電端直流電流をセル有効反応面積で除した値である。入口水温は冷却水電池入口温度であり、出口水温は冷却水電池出口温度であり、各々の温度は各箇所の冷却管配管に取り付けた熱電対によって計測したものである。6、7式の係数は、実施の形態1で示した要素試験によって導出したものであり、セル構造などの設計によっては異なる値を示すことになるが、この例ではあるセル構造での計算例を示している。また、初期充填量や限界管理値は、セル構造毎に決まる予め設定した値を入力する。

【0024】

【数3】

空気側リン酸気流濃度 = 2.95 [mg/Nm³]

燃料側リン酸気流濃度 = 7.24 [mg/Nm³]

ここで各々のガスのガス利用率が下記の値であった場合、上記の電流密度から各々のガスの排ガス風量は次のような値になる。

U_a(空気利用率) = 60%

U_f(燃料利用率) = 80%

空気側排ガス風量 = 2.491 [Nm³/h]

燃料側排ガス風量 = 0.4026 [Nm³/h]

【 0 0 2 6 】 3) 電解質消失速度の計算

これより 3 式を使って、各々のガス中のリン酸消失速度は、次のようになる。

$$\text{空気側リン酸消失速度} = 2.95 \times 2.491 = 7.35 \text{ [mg/h]}$$

$$\text{燃料側リン酸消失速度} = 7.24 \times 0.4026 = 2.91 \text{ [mg/h]}$$

【 0 0 2 7 】 4) 累積消失量の計算

ここで区間時間が 10 時間であったとすると、各々のガスで消失したリン酸は次のようになる。

$$\text{空気側リン酸消失量} = 7.35 \times 10 = 73.5 \text{ [mg]}$$

$$\text{燃料側リン酸消失量} = 2.91 \times 10 = 29.1 \text{ [mg]}$$

この値を積分計算し、空気側と燃料側の消失量の和を求めていくことで、セルからの累積消失量が求まる。

【 0 0 2 8 】 順次計算した累積消失量が、予め設定されていた「限界消失量」を下回った時点で、結果の出力と警報出力を行うことになる。結果の出力は限界値を下回る前にでも随時出力して、現状の残量がどれほどかを監視するのに役立つこともできる。このようにして、自動計算のシーケンス装置を付加させたことにより、電解質の残量監視を自動で正確に行うことができ、メンテナンス性の向上と、信頼性向上を容易に得ることができる。なお限界値を超える以前にも、常時計測している消失量データや計算残量などのデータを制御システムの監視盤上に表示させ、事前の情報を告知させることも有用である。さらに通信システムとの組合せによって、遠方監視システムの中で運用することで、燃料電池プラントのメンテナンスに対する信頼性向上策としての付加価値を付加させることもできる。

【 0 0 2 9 】

【発明の効果】 以上のように、請求項 1 記載の発明によれば、予め導出された係数値、運転制御条件、および電池スタック外の機器において計測した計測値を用いて電

池スタックからの電解質の消失速度を計算し、電池スタック内の電解質残量を推定計算するので、電池スタック内の電解質残量を容易に監視することができ、電解質不足によるセル劣化を引き起こすことなく、安定な運転を継続し、セルの損傷に至る前に電解質の補給などの対策を行うことを可能にする。

【 0 0 3 0 】 請求項 2 記載の発明によれば、運転制御条件が燃料ガスと酸化剤ガスのガス利用率であり、計測値が発電端の直流電流値と電池冷却水の温度であるため、より少ないパラメータで、電池スタック内の電解質残量を推定計算できる。

【 0 0 3 1 】 請求項 3 記載の発明によれば、電池スタックからの電解質の消失速度を計算し、電池スタック内の電解質残量を推定計算することにより、その結果を自動出力または警報出力する手段を設けたので、電解質の残量監視を自動で正確に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 この発明の実施の形態 1 による燃料電池の実験状態を示す説明図である。

20 【図 2】 この発明の実施の形態 1 による凝縮部温度の評価試験結果を示す説明図である。

【図 3】 この発明の実施の形態 1 による凝縮部温度の推定計算結果を示す説明図である。

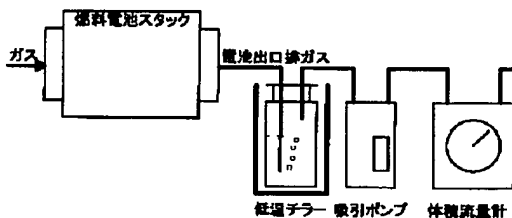
【図 4】 この発明の実施の形態 1 によるリン酸消失の経時変化の分析結果を示す説明図である。

【図 5】 この発明の実施の形態 1 によるリン酸気流濃度の実測・整理結果を示す説明図である。

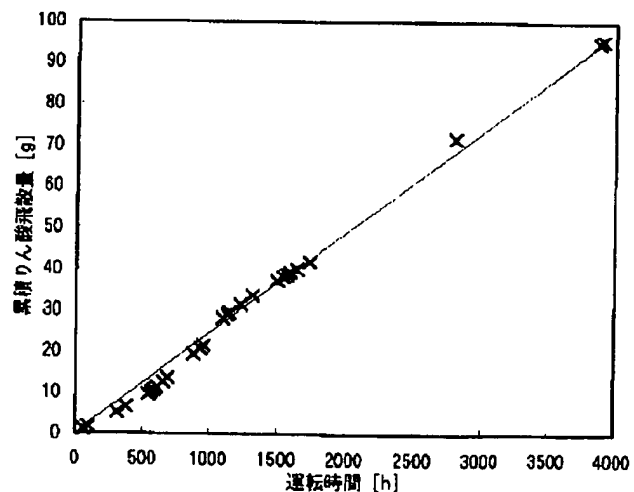
【図 6】 この発明の実施の形態 1 によるリン酸残量の分析例を示す説明図である。

30 【図 7】 この発明の実施の形態 2 による燃料電池監視システムの動作を示すフロー図である。

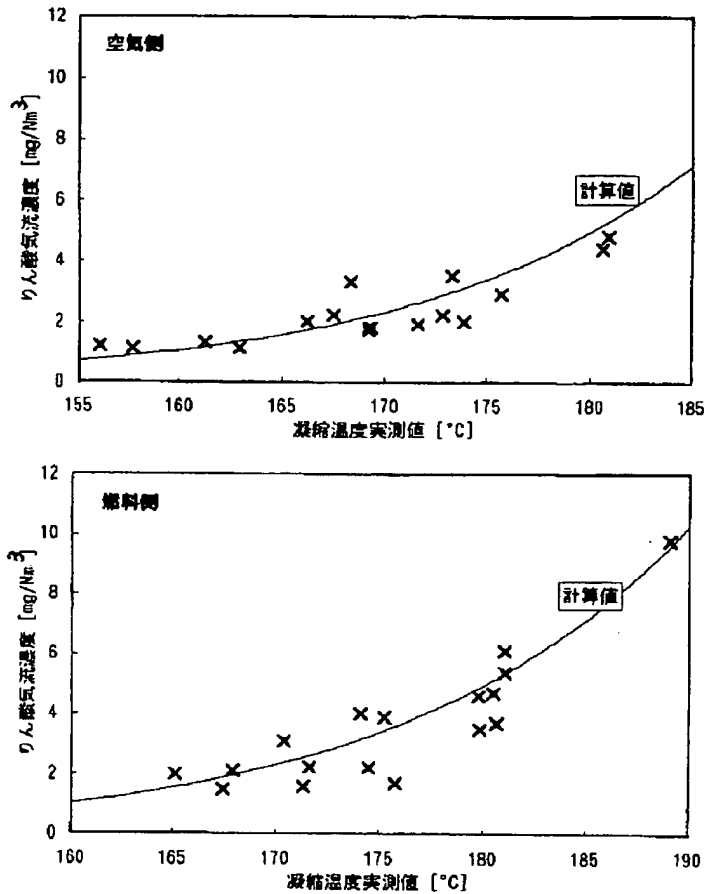
【図 1】



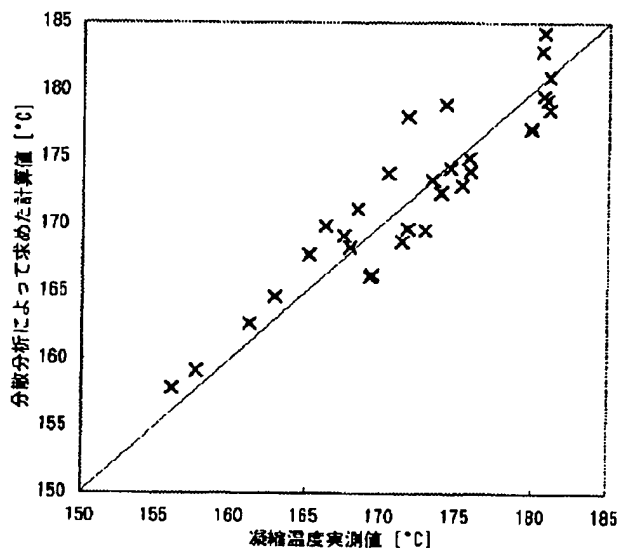
【図 4】



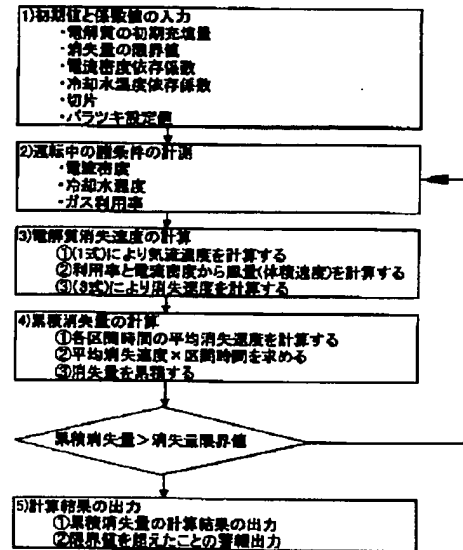
【図2】



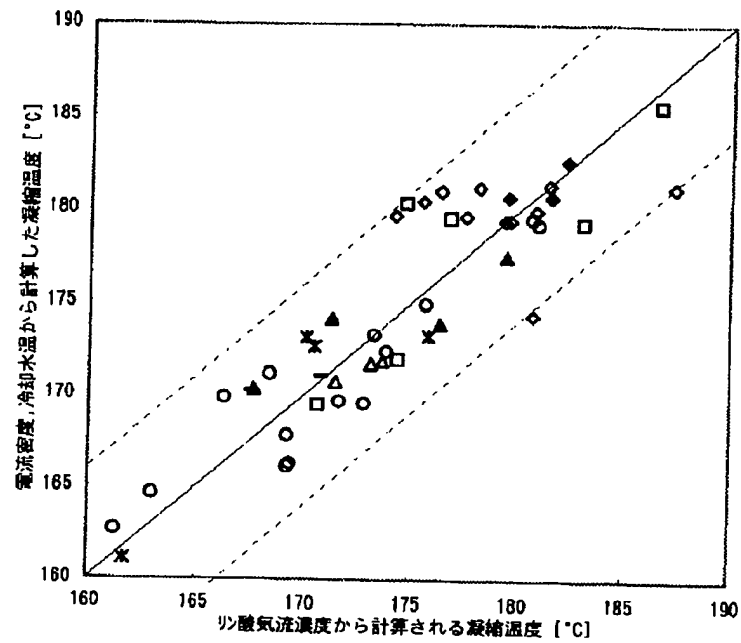
【図3】



【図7】



【図 5】



【図 6】

